

平成27年度現場ニーズ等に対する技術支援事業

「高バナジウム含有使用済み脱硫触媒の炭酸ソーダ焙焼条件の
最適化及び新型炉の設計に関する共同スタディ」

報告書
(要約版)

平成28年7月

独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構

太陽鉱工株式会社

高バナジウム含有使用済み脱硫触媒の炭酸ソーダ焙焼条件の最適化及び新型炉の設計
に関する共同スタディ

1. 背景	1
1-1. バナジウムに関する現状	1
1-2. 太陽鉍工におけるバナジウムリサイクルの現状	1
2. 試験要項	2
2-1. 共同スタディの題目	2
2-2. 共同スタディの背景	2
2-3. 共同スタディの目的・目標	2
2-4. 共同スタディ期間	2
2-5. 研究従事者	2
3. 実機試験	3
3-1. 実機試験概要	3
3-2. 試験条件	3
3-2-1. 廃触媒	3
3-2-2. 試験条件	3
3-2-3. 評価方法	4
3-3. 実機試験結果	5
3-3-1. 一次試験結果	5
3-3-2. 二次試験結果	6
3-4. 纏め	6
4. 総括	7

1. 背景

1-1. バナジウムに関する現状

バナジウム(V)の埋蔵量は約 15,000 千 tV あり、これは現在の需要の約 200 年分にあたり、枯渇の心配はない。しかし、V の資源は、中国、ロシア、南アフリカの 3 国に限られており、供給もこの 3 国に依存している。2014 年の V 鉱石生産量は中国 41,000 tV, 南ア 21,000 tV, ロシア 15,000 tV, その他 600 t の合計約 78,000 tV であり、主要 3 国で生産量の 99 %を占めている。(出典：USGS Mineral Commodity Summaries 2015)

このように V は産出箇所が特定の地域に集中しているため、安定供給の確保が政策的に重要としてレアメタルに区分され、国家備蓄 7 鉱種に数えられている。

V の需要の約 85 %は高張力鋼、構造用鋼、工具鋼などの鉄鋼添加剤として利用され、鉄鋼材料の機能向上に欠かせない元素である。

このような理由から国内で産出することができるリサイクルは重要なものとなっている。

1-2. 太陽鋳工における V リサイクルの現状

当社は使用済み脱硫触媒(以下 廃触媒)に含まれる Mo, V に着目し、鋭意研究を重ねて 1978 年に工業化に成功した。当社の回収方法を図 1-1 に示す。当社の回収方法の特徴は Mo, V を一旦水溶液にしてから分離・精製するため、製品を化成品グレードまで高純度化出来る点である。

2013 年に日本の各製油所で発生する廃触媒 22,000 tDry の内、当社グループは約 13,000 tDry を回収し、そこから 610 tMo と 510 tV を回収した。この量は当社の取り扱い原料の約 2 割にあたり、原料の安定調達及び製品の安定供給に寄与している。

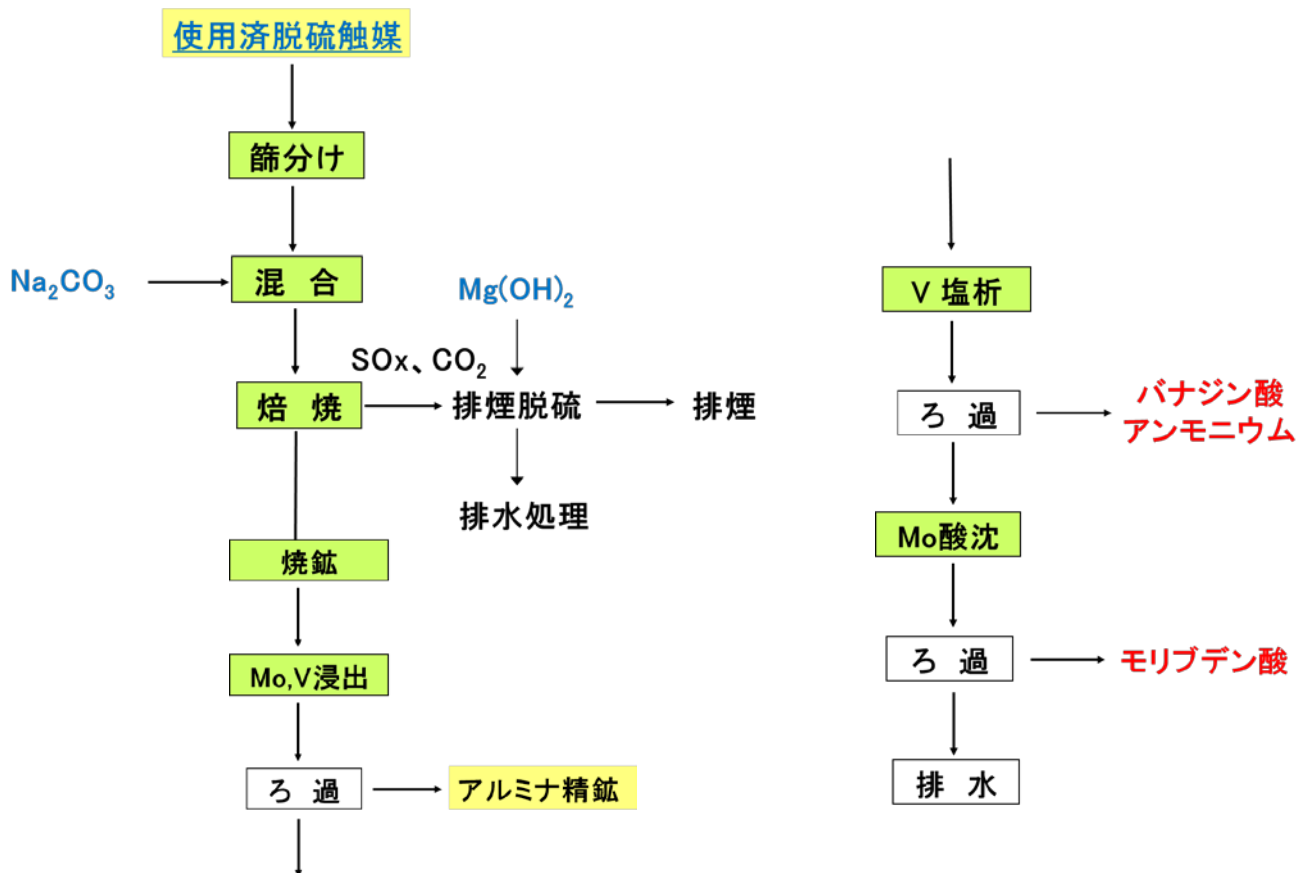


図 1-1 廃触媒処理フロー

2. 試験要項

2-1. 共同スタディの題目

平成27年度現場ニーズ等に対する技術支援事業
「高バナジウム含有使用済み脱硫触媒の炭酸ソーダ焙焼条件の最適化及び新型炉の設計」に関する共同スタディ

2-2. 共同スタディの背景

最近の石油精製部門の状況は新興国を中心とした世界的な石油需要の増加に伴い、原油の重質化が進んでいる。この重質原油にはVが多量に含まれているため、Vを平均10%以上含む廃触媒が排出される。そのような中、太陽鋳工株式会社は、外地に処理工場を建設し、当廃触媒からMo, Vを抽出し、半製品を日本に輸入することを検討している。

しかしながら、Vを7%以上含む廃触媒を既存の設備・方法で処理した場合、焙焼中にVが溶解し、廃触媒が固まり、結果としてMo, Vの抽出が出来なかったという経緯がある。

そこで、改めてVを平均10%以上含む廃触媒を用意し、炭酸ソーダ焙焼条件の最適化を行うこととした。

2-3. 共同スタディの目的・目標

本スタディでは、Vを平均10%以上含む廃触媒から高い回収率でMo, Vを回収するために必要な炭酸ソーダ焙焼条件の最適化を目的とする。

2-4. 共同スタディ期間

始期 平成27年 9月 9日

終期 平成28年 7月11日

2-5. 研究従事者

独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構

金属資源技術部	塩川 智	(部長)
	神谷 太郎	(生産技術課長)
	目次 英哉	(担当審議役)
	阿部 幸紀	(特命調査役)
	一戸 孝之	(生産技術課 担当調査役)
	滝口 浩之	(生産技術課)
太陽鋳工(株)	田中 慎吾	(赤穂工場 取締役工場長)
	長石 広之	(赤穂工場 第二生産課課長)
	掛井 貞紀	(赤穂研究所 主任研究員)
	山本 真弘	(海外プロジェクトリーダー)

3. 試験方法

3-1. 実機試験概要

試験材料は、内地で入手可能な高V含有廃触媒を用いた。この廃触媒に炭酸ソーダを混合し、赤穂工場のキルンを用いて焙焼試験を行った。焙焼中に焼鉬のサンプリングを行い、焼鉬中のV含有量及び焼鉬の浸出テストからV浸出量を測定し、焙焼の良否判定となる浸出率を算出した。実機試験は、一次試験として2015年11月19日から12月9日まで、二次試験として2016年3月29日から4月2日までの2回行った。

3-2. 試験条件

3-2-1. 廃触媒

2015年度に入荷したA製油所から発生した廃触媒を用いた。

一次試験ではV含有量が約9%の廃触媒を使用し、二次試験では更にV含有量が高い約12%の廃触媒を使用した。

表 3-1 A 製油所廃触媒

	Lot.	触媒 (Wet t)	V [※] (%)
一次試験	151002	115.638	8.92
二次試験	160302	26.767	11.74

※(DRY 換算)

3-2-2. 試験条件

今回の試験の工程を示す。

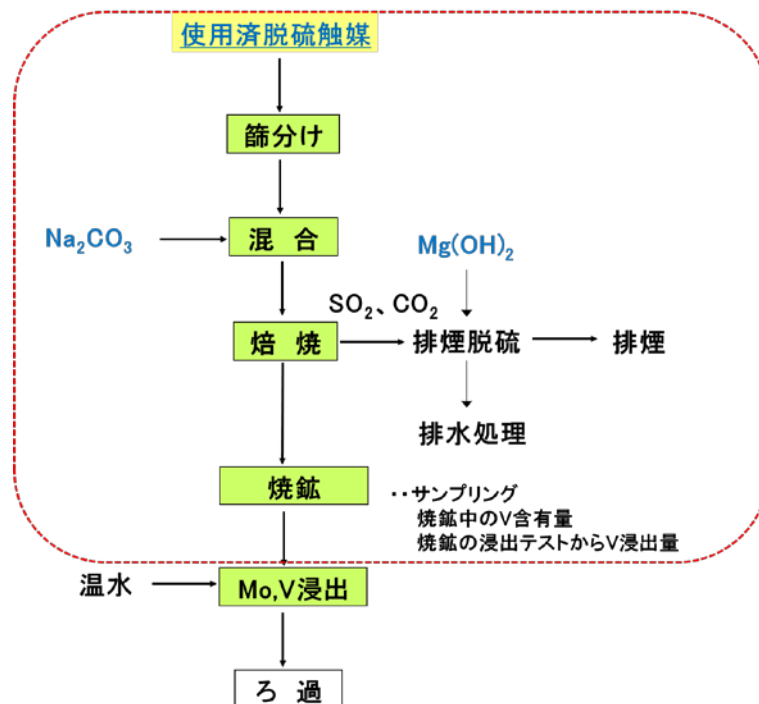


図 3-1. 実機テストフローチャート

炭酸ソーダ、水酸化マグネシウムは所定量を投入した。

3-2-3. 評価方法

焙焼の良否判定は焼鉍中の V 含有量と焼鉍の浸出テストによる V 浸出量を決定し、これらから浸出率を算出することで行った。

焼鉍中の V 含有量は、焼鉍を粉砕し、これに硫酸・硝酸を加えて加熱することで完全に分解・乾固し、この塩類を硝酸で溶解し、溶液中に含まれる V 量を ICP で測定して求めた。

焼鉍の浸出テストによる V 浸出量は、焼鉍を粉砕し、これに苛性ソーダを添加して V を浸出させ、この浸出液中の V 量を ICP で測定して求めた。

浸出率は、(焼鉍の浸出テストによる V 浸出量) / (焼鉍中の V 含有量) × 100 で算出した。

3-3. 実機試験結果

3-3-1. 一次試験結果

表 3-2 一次試験結果

月	日	※廃触媒wet投入量	焼鉍V品位	V浸出率
		kg/日	%	%
11月	19	5,334	3.42	93.9
	20	5,411	7.38	94.9
	21	5,295	9.45	95.4
	22	5,507	9.44	99.4
	23	5,411	9.29	99.0
	24	5,449	9.97	96.3
	25	5,622	9.85	100.0
	26	5,583	10.00	93.6
	27	5,660	10.30	95.1
	28	5,871	9.77	98.5
	29	5,526	9.54	100.0
	30	5,833	10.10	92.4
12月	1	5,430	9.83	95.5
	2	5,775	10.10	93.9
	3	5,679	10.10	95.0
	4	5,814	10.00	97.5
	5	5,890	10.20	96.0
	6	5,775	10.10	93.1
	7	5,641	9.11	92.8
	8	5,890	9.15	96.9
	9	3,242	9.92	96.7
	平均	5,507	9.80	96.2
	合計	115,638		

11月19, 20日の両日は焼鉍のV含有量が小さく、まだ、高V含有廃触媒に切り替わっていないことが分かる。よって、平均値は11月21日から12月9日までの値を採用した。これを見るとVの浸出率は96.2%であり、焙焼が良好に行われたことを示している。

焙焼後に炉内を確認したところ、炉壁の損傷も観察されず、問題ないことが分かった。

3-3-2. 二次試験結果

表 3-3 二次試験結果

月	焼鉬サンプリング		※廃触媒 ^{wet} 投入量	焼鉬V品位	V浸出率	
	日	時間	kg/日	%	%	
3月	29	8:00	5,303	6.82	95.6	
		16:00		7.43	98.4	
		24:00		9.74	91.3	
	30	8:00	5,398	10.70	98.1	
		16:00		10.70	98.1	
		24:00		11.60	97.4	
	31	8:00	5,799	12.20	97.5	
		16:00		11.80	98.3	
		24:00		10.90	98.2	
4月	1	8:00	5,909	12.10	98.3	
		16:00		12.70	96.9	
		24:00		10.50	95.2	
	2	8:00	4,358	11.80	99.2	
		16:00		12.00	98.3	
		24:00		11.80	99.2	
	3	8:00		11.60	99.1	
	平均			5,353	11.64	98.0
	合計			26,767		

3月29日及び30日の8:00までは焼鉬のV含有量が小さく、まだ、高V含有廃触媒に切り替わっていないことが分かる。よって、平均値は3月30日の16:00から4月3日の8:00までの値を採用した。これをみるとVの浸出率は98.0%であり、焙焼が良好に行われたことを示している。

焙焼後に炉内を確認したところ、炉壁の損傷も観察されず、問題ないことが分かった。

3-4. 纏め

今回の2回の実機焙焼試験結果ではVの浸出率は一般操業時とほぼ同じ96%以上と良好な値を示した。また当初想定していたバナジン酸ソーダの溶融による廃触媒の固まりや炉壁のVアタックによる損傷といった問題は発現せず、約12%Vを含む高V廃触媒でも焙焼出来ることが分かった。

4. 総括

高 V 含有廃触媒を用いて実機にて焙焼試験を行ったところ、下記の結果が得られた。

- 1.) 廃触媒中の V 含有量が 12 %であっても、当社の通常の焙焼条件で問題なく焙焼できた。
- 2.) 焼鉍の V の浸出率は現在の操業と同程度の 96%以上であった。

以上